

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-166870

(43)公開日 平成9年(1997)6月24日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所	
G 0 3 F	7/038	5 0 5	G 0 3 F	7/038	5 0 5
	7/004	5 0 1		7/004	5 0 1
		5 0 3			5 0 3
			7/033		
H 0 1 L	21/027		H 0 1 L	21/30	5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数1 FD (全14頁)

(21)出願番号 特願平7-347019

(22)出願日 平成7年(1995)12月14日

(71)出願人 000004178

日本合成ゴム株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72)発明者 池崎 洋次

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(72)発明者 山近 幹雄

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(72)発明者 大田 利幸

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(74)代理人 弁理士 福沢 俊明

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ネガ型感放射線性樹脂組成物

(57)【要約】

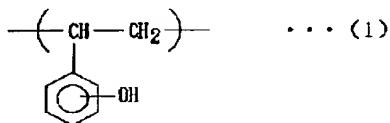
【目的】 高解像度で矩形のパターンを形成することができ、しかも感度、現像性、寸法忠実度等に優れた化学增幅型ネガ型レジストとして好適なネガ型感放射線性樹脂組成物を提供する。

【構成】 感放射線性樹脂組成物は、(イ)アルカリ可溶性樹脂、(ロ)感放射線性酸発生剤、(ハ)アルコキシメチル化グリコールウリル化合物および/またはアルコキシメチル化メラミン化合物からなる架橋剤、並びに(ニ)塩基性化合物を含有し、かつ該アルカリ可溶性樹脂が、重量平均分子量5,000を超え100,000以下および分散度1.3以下のポリ(p-ヒドロキシスチレン)で代表されるヒドロキシスチレン系樹脂を含有することを特徴とする。

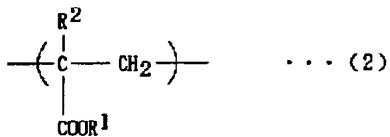
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (イ) ヒドロキシスチレン単位の含有率が100～50モル%、ポリスチレン換算重量平均分子量が5,000を超える100,000以下、分散度が1.3以下である樹脂(A) (但し、下記樹脂(B)を除く。)、および下記式(1)で表される繰返し単位と下記式(2)で表される繰返し単位とを有し、かつ下記式(1)で表される繰返し単位の数をn、下記式(2)で表される繰返し単位の数をmとしたとき、 $n/m = 35/65 \sim 95/5$ の条件を満たす樹脂(B)から選ばれる少なくとも1種のアルカリ可溶性樹脂、(ロ)感放射線性酸発生剤、(ハ)アルコキシメチル化グリコールウリル化合物およびアルコキシメチル化メラミン化合物から選ばれる少なくとも1種の架橋剤、並びに(ニ)塩基性化合物を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

## 【化1】



## 【化2】



〔式(2)において、R<sup>1</sup>は炭素数1～6の非環式もしくは環式のアルキル基、炭素数7～8のアラルキル基またはフェニル基を示し、R<sup>2</sup>は水素原子または炭素数1～6の非環式もしくは環式のアルキル基を示す。〕

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、感放射線性樹脂組成物に関わり、さらに詳しくは、紫外線、遠紫外線、X線あるいは荷電粒子線の如き放射線を用いる微細加工に好適な化学增幅型ネガ型レジストとして有用な感放射線性樹脂組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野においては、より高い集積度を得るために、リソグラフィーにおける加工サイズの微細化が進んでおり、近年では、0.5 μm以下の微細加工を安定的に行なうことのできる技術が必要とされている。そのため、用いられるレジストについても、0.5 μm以下のパターンを高精度に形成できることが求められており、その観点から、より波長の短い放射線を利用したリソグラフィーが検討されている。このような短波長の放射線としては、i線(波長365 nm)に代表される紫外線、KrFエキシマレーザー(波長248 nm)に代表される遠

紫外線、シンクロトロン放射線に代表されるX線、電子線に代表される荷電粒子線等が用いられており、近年、これらの放射線に対応できる種々のレジストが検討されている。そのようなレジストのうち特に注目されているものに、放射線の照射によって生成する酸の触媒作用により、現像液に対する溶解性を変化させる反応を起こすレジストがあり、この種のレジストは、通常、「化学增幅型レジスト」と称されている。ところで、レジストを用いて実際に集積回路を製造する際には、通常、感放射線性成分、被膜形成性樹脂成分等のレジスト構成成分を溶剤に溶解してレジスト溶液を調製し、該レジスト溶液を加工に供される基板上に塗布して、レジスト被膜を形成させたのち、該レジスト被膜に、所定のマスクを介して放射線を照射し、現像することにより、微細加工に適したパターンを形成させるが、その際のパターン形状が微細加工の精度に重大な影響を与える、矩形の形状が好ましいとされている。従来の化学增幅型ネガ型レジストは、放射線照射部で架橋反応を進行させることにより、現像液への溶解速度を低下させて、パターンを形成させるが、当該レジストの現像液に対する放射線の照射部と非照射部との間の溶解速度のコントラストが充分でないため、解像度が低く、またパターンの頭部形状が矩形にならず丸くなるという欠点があり、さらに放射線照射部における現像液に対する溶解速度の低下も十分でなく、パターンが現像液により膨潤したり、蛇行したりする不都合もあった。また近年、特に解像度を改善した化学增幅型ネガ型レジスト組成物として、基材樹脂、架橋剤および酸発生剤(即ち、感放射線性酸発生剤)からなり、該基材樹脂が、(a)重量平均分子量2,000～5,000および分散度1.3以下のポリビニルフェノール、(b)2種以上4種以下のポリビニルフェノールからなり、重量平均分子量1,500～20,000、分散度1.3以下および各樹脂成分間の重量平均分子量の差が500以上である混合物等からなるレジスト組成物も提案されている(特開平7-120924号公報参照)。しかしながら、該レジスト組成物も、化学增幅型ネガ型レジストの特性として重要なパターン形状、寸法忠実度等の面では未だ満足できない。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、高解像度で矩形のパターンを形成することができ、しかも感度、現像性、寸法忠実度等に優れた化学增幅型ネガ型レジストとして好適なネガ型感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明によると、前記課題は、(イ)ヒドロキシスチレン単位の含有率が100～50モル%、ポリスチレン換算重量平均分子量が5,000を超える100,000以下、分散度が1.3以下である樹脂(A) (但し、下記樹脂(B)を除く。)、

および下記式(1)で表される繰返し単位と下記式(2)で表される繰返し単位とを有し、かつ下記式(1)で表される繰返し単位の数をn、下記式(2)で表される繰返し単位の数をmとしたとき、 $n/m = 3.5/6.5 \sim 9.5/5$ の条件を満たす樹脂(B)から選ばれる少なくとも1種のアルカリ可溶性樹脂、(ロ)感放射線性酸発生剤、(ハ)アルコキシメチル化グリコールウリル化合物およびアルコキシメチル化メラミン化合物から選ばれる少なくとも1種の架橋剤、並びに(ニ)塩基性化合物を含有することを特徴とするネガ型感放射線性樹脂組成物、により解決される。

【0005】

【化1】

【0006】

【化2】

【0007】〔式(2)において、R<sup>1</sup>は炭素数1～6の非環式もしくは環式のアルキル基、炭素数7～8のアラルキル基またはフェニル基を示し、R<sup>2</sup>は水素原子または炭素数1～6の非環式もしくは環式のアルキル基を示す。〕

【0008】以下、本発明のネガ型感放射線性樹脂組成物を構成する各成分を、順次説明する。

#### (イ) アルカリ可溶性樹脂

本発明におけるアルカリ可溶性樹脂は、下記する樹脂

(A) および樹脂(B)から選ばれる少なくとも1種である。

〔樹脂(A)〕本発明における樹脂(A)は、ヒドロキシスチレン単位の含有率が100～50モル%、好ましくは100～70モル%であり、ポリスチレン換算重量平均分子量(以下、「M<sub>w</sub>」という。)が5,000を超える100,000以下、好ましくは6,000以上35,000以下であり、分散度が1.3以下、好ましくは1.2以下である(共)重合体からなる。但し、樹脂(A)には、後述する樹脂(B)は含まれない。ここで、M<sub>w</sub>は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した値であり、また分散度は、M<sub>w</sub>とゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定したポリスチレン換算数平均分子量(以下、「M<sub>n</sub>」という。)との比(M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)を意味する。樹脂(A)において、ヒドロキシスチレン単位の含有率が50モル%未満では、アルカリ現像液に対する溶解速度が低下し、レジストとしての現像性、解像度等が低下する。また、M<sub>w</sub>が5,000以下では、製膜性、レジストとしての感度等が低下し、一方100,000を超えると、レジストとしての現像性、解像度等が低下する。さらに、分散度が1.3を超えると、レジストとしての解像度等が低下する。

【0009】樹脂(A)におけるヒドロキシスチレンは、o-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレンあるいはp-ヒドロキシスチレンを挙げることができ、

これらのヒドロキシスチレンは、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。また、樹脂(A)において、場合により前記ヒドロキシスチレンと共に重合させる他の不飽和モノマーとしては、例えはスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルキシレン等の芳香族ビニル化合物；下記式(2)で表される不飽和モノマー以外の不飽和カルボン酸エステル類、例えはクロトン酸メチル、けい皮酸メチル、マレイン酸ジメチル、フマル酸ジメチル等；(メタ)アクリロニトリル、シアン化ビニリデン、 $\alpha$ -クロロアクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物を挙げることができる。これらの他の不飽和モノマーのうち、特にスチレンが好ましい。前記他の不飽和モノマーは、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。このような樹脂(A)の具体例としては、ポリ(o-ヒドロキシスチレン)、ポリ(m-ヒドロキシスチレン)、ポリ(p-ヒドロキシスチレン)、p-ヒドロキシスチレン/o-ヒドロキシスチレン共重合体、p-ヒドロキシスチレン/m-ヒドロキシスチレン共重合体等のヒドロキシスチレン類の(共)重合体のほか、o-ヒドロキシスチレン/スチレン共重合体、o-ヒドロキシスチレン/ $\alpha$ -メチルスチレン共重合体、m-ヒドロキシスチレン/スチレン共重合体、m-ヒドロキシスチレン/ $\alpha$ -メチルスチレン共重合体、p-ヒドロキシスチレン/スチレン共重合体等を挙げることができる。これらの樹脂(A)のうち、特にポリ(p-ヒドロキシスチレン)、p-ヒドロキシスチレン/スチレン共重合体等が好ましい。本発明において、樹脂(A)は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。樹脂(A)の製造法としては、例えは(i)ヒドロキシスチレンの水酸基を保護したモノマー、例えはブトキシカルボニルオキシスチレン、ブトキシスチレン、アセトキシスチレン、テトラヒドロピラニルオキシスチレン等を、場合により他の不飽和モノマーとともに、付加重合させたのち、酸触媒を作用させることにより、該保護基を加水分解して、ヒドロキシスチレンの(共)重合体を得る方法、(ii)ヒドロキシスチレンを、場合により他の不飽和モノマーとともに、付加重合させる方法等を挙げることができるが、(i)の方法が好ましい。前記付加重合は、例えはラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合、熱重合等の適宜の方法により実施することができるが、アニオン重合またはカチオン重合による方法が、得られる樹脂の分散度を小さくできる点で好ましい。また、前記酸触媒としては、例えは塩酸、硫酸等の無機酸を挙げることができる。

【0010】〔樹脂(B)〕本発明における樹脂(B)は、下記式(1)で表される繰返し単位と下記式(2)で表される繰返し単位とを有し、かつ下記式(1)で表される繰返し単位の数をn、下記式(2)で表される繰返し単位の数をmとしたとき、 $n/m = 3.5/6.5 \sim 9$

5/5、好ましくは  $n/m = 45/55 \sim 90/10$  の条件を満たす共重合体である。

[0 0 1 1]

【化 1】

[0 0 1 2]

【化2】

【0013】〔式(2)において、R<sup>1</sup>は炭素数1～6の非環式もしくは環式のアルキル基、炭素数7～8のアラルキル基またはフェニル基を示し、R<sup>2</sup>は水素原子または炭素数1～6の非環式もしくは環式のアルキル基を示す。】

樹脂 (B) において、 $n/m$  が 3.5/6.5 未満では、アルカリ現像液に対する溶解速度が極端に低下し、現像不良となり、また 9.5/5 を超えると、レジストとしての解像度の低下やパターン形状の悪化を来たす。また、樹脂 (B) は、本発明の効果を損なわない範囲で、他の繰返し単位を含んでいてもよい。樹脂 (B) の  $M_w$  は、特に限定されないが、通常、2,000 以上 200,000 以下、好ましくは 2,000 以上 100,000 以下、特に好ましくは 4,000 以上 30,000 以下である。この場合、 $M_w$  が 2,000 未満では、製膜性が低下する傾向があり、また 200,000 を超えると、レジストとしての解像度が低下する傾向がある。また、樹脂 (B) の分散度は、特に限定されないが、通常、3.8 以下、好ましくは 3.3 以下、さらに好ましくは 2.4 以下、特に好ましくは 1.3 以下である。

【0014】式(2)において、R<sup>1</sup>の炭素数1～6の非環式もしくは環式のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、s e c-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシリ基等を挙げることができ、また炭素数7～8のアラルキル基としては、例えばベンジル基、p-メチルベンジル基、 $\alpha$ -メチルベンジル基等を挙げができる。これらのR<sup>1</sup>のうち、メチル基、エチル基、ベンジル基、フェニル基等が好ましい。また、R<sup>2</sup>の炭素数1～6の非環式もしくは環式のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、s e c-ブチル基、t-ブチル基、n-ヘキシル基、n-ペンチル基、シクロヘキシリ基等を挙げができる。これらのR<sup>2</sup>のうち、水素原子、メチル基、エチル基等が好ましい。このような樹脂(B)の具体例としては、p-ヒドロキシスチレン/メチル(メタ)アクリレート共重合体、p-ヒドロキシスチレン/エチル(メタ)アクリレート共重合体、p-ヒドロキシスチレン/n-プロピル(メタ)アクリレート共重合体、p-ヒドロキシスチレン/n-ブチル(メタ)アクリレート共重合体、p-ヒドロキシスチレン/n-ヘキシル(メタ)アクリレート共重合体。

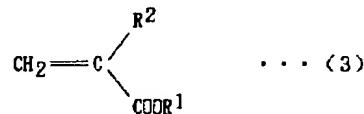
合体、p-ヒドロキシスチレン/ベンジル(メタ)アクリレート共重合体、p-ヒドロキシスチレン/フェニル(メタ)アクリレート共重合体、p-ヒドロキシスチレン/メチルエタクリレート共重合体、p-ヒドロキシスチレン/エチルエタクリレート共重合体、p-ヒドロキシスチレン/n-プロピルエメタアクリレート共重合体、p-ヒドロキシスチレン/n-ブチルエタクリレート共重合体、p-ヒドロキシスチレン/t-ブチルエタクリレート共重合体、p-ヒドロキシスチレン/n-ヘキシルエタクリレート共重合体、p-ヒドロキシスチレン/ベンジルエタクリレート共重合体、p-ヒドロキシスチレン/フェニルエタクリレート共重合体等を挙げることができる。これらの共重合体のうち、p-ヒドロキシスチレン/メチル(メタ)アクリレート共重合体、p-ヒドロキシスチレン/n-ブチル(メタ)アクリレート共重合体、p-ヒドロキシスチレン/t-ブチル(メタ)アクリレート共重合体、p-ヒドロキシスチレン/ベンジル(メタ)アクリレート共重合体、p-ヒドロキシスチレン/フェニル(メタ)アクリレート共重合体等が好ましく、特にp-ヒドロキシスチレン/メチルメタクリレート共重合体、p-ヒドロキシスチレン/n-ブチルアクリレート共重合体、p-ヒドロキシスチレン/t-ブチルメタクリレート共重合体等が好ましい。本発明において、樹脂(B)は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。樹脂(B)の製造法としては、例えば(iii)p-アセトキシスチレンと下記式

(2) で表される不飽和モノマーとを付加重合させたのち、アルカリ触媒を作用させることにより、アセトキシ基を加水分解して、p-ヒドロキシスチレンの共重合体を得る方法、(iv) p-ヒドロキシスチレンと下記式

(3) で表される不飽和モノマーとを付加重合させる方法等を挙げることができるが、(iv) の方法が好ましい。前記付加重合は、例えばラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合、熱重合等の適宜の方法により実施することができるが、アニオン重合またはカチオン重合による方法が、得られる樹脂の分散度を小さくできる点で好ましい。ここで、前記アルカリ触媒としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等を挙げることができる。

40 [0015]

【化3】



【0016】〔式(3)における $R^1$ および $R^2$ は、式(2)のそれぞれ $R^1$ および $R^2$ と同義である。】

本発明において、樹脂(A)と樹脂(B)とを混合して使用する場合の混合割合(重量比)は、80/20～20/80が好ましい。

【0017】〔樹脂(C)〕さらに、本発明においては、前記樹脂(A)および/または樹脂(B)とともに、本発明の効果を損なわない範囲で、ヒドロキシスチレン単位の含有率が100～50モル%、好ましくは100～70モル%である、前記樹脂(A)および樹脂(B)以外の(共)重合体からなる樹脂(C)を、樹脂(A)～(C)の合計量に対して80重量%以下、好ましくは60重量%以下の割合で併用することができる。この場合、樹脂(C)の割合が80重量%を超えると、製膜性、レジストとしての解像度等が低下する。このような樹脂(C)は、樹脂(A)と同様にして製造することができる。

#### 【0018】(ロ) 感放射線性酸発生剤

感放射線性酸発生剤(以下、「酸発生剤」と略記する。)としては、例えばオニウム塩化合物、ハロゲン含有化合物、スルホン化合物、スルホン酸エステル化合物等を挙げることができ、具体的には、下記に示すものを挙げることができる。

オニウム塩化合物: 例えばヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、ピリジニウム塩等。好ましいオニウム塩は、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムピレンスルホネート、ジフェニルヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムナフタレンスルホネート、(ヒドロキシフェニル)ベンジルメチルスルホニウムトルエンスルホネート等である。

ハロゲン含有化合物: 例えばハロアルキル基含有炭化水素化合物、ハロアルキル基含有複素環式化合物等。好ましいハロゲン含有化合物は、フェニルービス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、メトキシフェニルービス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、ナフチルービス(トリクロロメチル)-s-トリアジン等の(トリクロロメチル)-s-トリアジン誘導体や、1, 1-ビス(4-クロロフェニル)-2, 2, 2-トリクロロエタン等である。

スルホン化合物: 例えば $\beta$ -ケトスルホン、 $\beta$ -スルホニルスルホン、これらの $\alpha$ -ジアゾ化合物等。好ましいスルホン化合物は、フェナシルフェニルスルホン、メチルフェナシルスルホン、ビス(フェニルスルホニル)メタン、ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、4-トリスフェナシルスルホン等である。

スルホン酸エステル化合物: 例えばアルキルスルホン酸エステル、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネート、イミドスルホネート等。好ましいスルホン酸化合物は、ベンゾイントシレート、ピロガロールのトリリストリフレート、ニトロベンジル-9, 10-ジエトキシアントラセン-2-スルホネート、N-(トリフルオロメチルスルホニルオ

キシ)マレイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)フタルイミド等である。これらの酸発生剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。酸発生剤の配合量は、アルカリ可溶性樹脂100重量部当たり、通常、0.01～20重量部、好ましくは0.1～10重量部、さらに好ましくは1～10重量部である。この場合、酸発生剤の配合量が前記範囲外である場合、パターン形状が劣化する傾向がある。

#### 【0019】(ハ) 架橋剤

架橋剤は、アルコキシメチル化グリコールウリル化合物および/またはアルコキシメチル化メラミン化合物から選ばれる少なくとも1種からなり、酸、例えば放射線の照射により生じた酸の存在下で、アルカリ可溶性樹脂を架橋しうる化合物である。前記アルコキシメチル化グリコールウリル化合物としては、例えばメトキシメチル化グリコールウリル、エトキシメチル化グリコールウリル、n-プロポキシメチル化グリコールウリル、n-ブロトキシメチル化グリコールウリル等を挙げることができ、特にメトキシメチル化グリコールウリルが好ましい。

これらのアルコキシメチル化グリコールウリル化合物は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。また、前記アルコキシメチル化メラミン化合物としては、例えばメトキシメチル化メラミン、エトキシメチル化メラミン、n-プロポキシメチル化メラミン、n-ブロトキシメチル化メラミン等を挙げることができ、特にメトキシメチル化メラミンが好ましい。これらのアルコキシメチル化メラミン化合物は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。架橋剤の配合量は、アルカリ可溶性樹脂100重量部当たり、通常、3～60重量部、好ましくは3～40重量部、さらに好ましくは5～30重量部である。この場合、架橋剤の配合量が3重量部未満では、架橋反応を十分進行させることができ困難となり、レジストとして、残膜率が低下したり、パターンの膨潤や蛇行等を来たしやすくなり、また60重量部を超えると、レジストとしての解像度が低下する傾向がある。

#### 【0020】(二) 塩基性化合物

塩基性化合物は、放射線の照射により酸発生剤から生じた酸のレジスト被膜中における拡散現象を制御し、放射線の未照射領域で好ましくない化学反応が起こるのを抑制する作用を有する化合物である。本発明においては、このような塩基性化合物を使用することにより、レジストとしてのパターン形状、マスクに対する寸法忠実度等を著しく改善することができる。このような塩基性化合物としては、特に窒素原子含有塩基性化合物が好ましく、具体的には、例えば2-フェニルピリジン、3-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン、N-メチルアニリン、N, N-ジメチルアニリン、2-ベンジルピリジン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、ニコチン酸アミド、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ

—n-ブロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-n-ヘキシリルアミン、トリ-n-オクチルアミン等を挙げることができる。これらの塩基性化合物のうち、特に4-フェニルピリジン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-n-ヘキシリルアミン、トリ-n-オクチルアミン等が好ましい。前記塩基性化合物は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。塩基性化合物の配合量は、アルカリ可溶性樹脂100重量部当たり、通常、0.001～10重量部、好ましくは0.005～5重量部、さらに好ましくは0.01～3重量部である。この場合、塩基性化合物の配合量が0.001重量部未満では、プロセス条件によっては、レジストとしてのパターン形状、寸法忠実度等が劣化する傾向があり、さらに、放射線照射から放射線照射後ペークまでの引き置き時間(Post Exposure Time Delay)が長くなると、パターン上部においてパターン形状が悪化する傾向がある。また10重量部を超えると、レジストとしての感度、放射線未照射部の現像性等が低下する傾向がある。

#### 【0021】添加剤

本発明のネガ型感放射線性樹脂組成物には、溶解制御剤、溶解促進剤、増感剤、界面活性剤等の各種添加剤を配合することができる。前記溶解制御剤は、アルカリ可溶性樹脂のアルカリ現像液に対する溶解性が高すぎる場合に、その溶解性を制御し、アルカリ現像時のアルカリ可溶性樹脂の溶解速度を適度に減少させる作用を有する化合物である。このような溶解制御剤としては、レジスト被膜の焼成、放射線照射、現像等の工程において化学変化しないものが好ましい。このような溶解制御剤としては、例えばナフタレン、フェナントレン、アントラゼン等の芳香族化合物；アセトフェノン、ベンゾフェノン、フェニルナフチルケトン等のケトン類；メチルフェニルスルホン、ジフェニルスルホン、ジナフチルスルホン等のスルホン類等を挙げることができる。これらの溶解制御剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。溶解制御剤の配合量は、使用されるアルカリ可溶性樹脂の種類に応じて適宜調節されるが、アルカリ可溶性樹脂100重量部当たり、通常、50重量部以下、好ましくは30重量部以下である。前記溶解促進剤は、アルカリ可溶性樹脂のアルカリ現像液に対する溶解性が低すぎる場合に、その溶解性を高めて、アルカリ現像時のアルカリ可溶性樹脂の溶解速度を適度に増大させる作用を有する化合物である。このような溶解促進剤としては、レジスト被膜の焼成、放射線照射、現像等の工程において化学変化しないものが好ましい。このような溶解促進剤としては、例えばベンゼン環数が2～6個程度の低分子量のフェノール性化合物を挙げることができ、具体的には、例えばビスフェノール類、トリス(ヒドロキシフェニル)メタン等を挙げることができる。これらの溶解促進剤は、単独でまたは2種以上を混合して

使用することができる。溶解促進剤の配合量は、使用されるアルカリ可溶性樹脂の種類に応じて適宜調節されるが、アルカリ可溶性樹脂100重量部当たり、通常、50重量部以下、好ましくは30重量部以下である。前記増感剤は、照射された放射線のエネルギーを吸収して、そのエネルギーを酸発生剤に伝達し、それにより酸の生成量を増加する作用を有し、レジストの見掛けの感度を向上させる化合物である。このような増感剤としては、例えばケトン類、ベンゼン類、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ナフタレン類、ビアセチル類、ピレン類、アントラゼン類、フェノチアジン類、エオシン、ローズベンガラ等を挙げることができる。これらの増感剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。増感剤の配合量は、アルカリ可溶性樹脂100重量部当たり、通常、50重量部以下、好ましくは30重量部以下である。前記界面活性剤は、ネガ型感放射線性樹脂組成物の塗布性やストリエーション、レジストとしての現像性等を改良する作用を有する化合物である。このような界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレートのほか、以下商品名で、KP341(信越化学工業製)、ポリフローNo.75、No.95(共栄社油脂化学工業製)、エフトップEF301、EF303、EF352(トーケムプロダクツ製)、メガファシクF171、F172、F173(大日本インキ化学工業製)、フローラードFC430、FC431(住友スリーエム製)、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC-101、SC-102、SC-103、SC-104、SC-105、SC-106(旭硝子製)等を挙げることができる。これらの界面活性剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。界面活性剤の配合量は、アルカリ可溶性樹脂100重量部当たり、界面活性剤の有効成分として、通常、2重量部以下である。また、染料あるいは顔料を配合することにより、放射線照射部の潜像を可視化させて、放射線照射時のハレーションの影響を緩和でき、接着助剤を配合することにより、基板との接着性を改善することができる。さらに、他の添加剤として、アントラゼン系化合物等のハレーション防止剤や、保存安定剤、消泡剤等を配合することもできる。

#### 【0022】溶剤

本発明のネガ型感放射線性樹脂組成物は、その使用に際して、固体分濃度が、通常、5～50重量%となるように溶剤に溶解したのち、例えば孔径0.2μm程度のフィルターで濾過することによって、レジスト溶液として調製される。前記レジスト溶液の調製に使用される溶剤としては、例えばエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレン

グリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル等のエチレングリコールモノアルキルエーテル類；ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル等のジエチレングリコールジアルキルエーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類；プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル等のプロピレングリコールジアルキルエーテル類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類；乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸ブチル、乳酸アミル等の乳酸エステル類；ぎ酸メチル、ぎ酸エチル、ぎ酸プロピル、ぎ酸ブチル、ぎ酸アミル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸ヘキシル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸ブチル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸プロピル、酪酸ブチル等の脂肪族カルボン酸エステル類；ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル、メトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メトキシ-3-メチルプロピオン酸ブチル、3-メトキシ-3-メチル酪酸ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル等の他のエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルブチルケトン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、シクロヘキサン等のケトン類；N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類；γ

ラクトン等のラクトン類を挙げることができる。また必要に応じて、前記溶剤とともに、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、イソホロン、カプロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、しゅう酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン等の高沸点溶剤を1種以上併用することもできる。前記溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。溶剤の配合量は、アルカリ可溶性樹脂100重量部当たり、通常、20~3,000重量部、好ましくは50~3,000重量部、さらに好ましくは100~2,000重量部である。

#### 【0023】レジストパターンの形成

本発明のネガ型感放射線性樹脂組成物からレジストパターンを形成する際には、前記レジスト溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の適宜の塗布手段によ

20 て、例えばシリコンウエハー、アルミニウムで被覆されたウエハー等の基板上に塗布することにより、レジスト被膜を形成したのち、所定のマスクパターンを介して該レジスト被膜に放射線を照射する。その際に使用することができる放射線としては、酸発生剤の種類に応じて、例えばi線等の紫外線、エキシマレーザー等の遠紫外線、シンクロトロン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線の如き放射線を適宜選択する。また、放射線量等の照射条件は、ネガ型感放射線性樹脂組成物の配合組成、各添加剤の種類等に応じて、適宜選定される。本発明においては、放射線照射部における架橋反応をより効率的に進行させるために、放射線の照射後に焼成（以下、「露光後ベーク」という。）を行うことが好ましい。その加熱条件は、ネガ型感放射線性樹脂組成物の配合組成、各添加剤の種類等により変わるが、通常、30~200°C、好ましくは50~150°Cである。次いで、アルカリ現像液で現像することにより、所定のレジストパターンを形成する。前記アルカリ現像液としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、珪酸ナトリウム、メタ珪酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、ピロール、ピペリジン、1,8-ジアザビシクロ-[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ-[4.3.0]-5-ノネン等のアルカリ性化合物を、通常、1~10重量%、好ましくは2~5重量%の濃度となるように溶解したアルカリ性水溶液が使用される。また、前記アルカリ現像液には、メタノール、エ

タノール等のアルコール類や界面活性剤を適量添加することもできる。なお、このようなアルカリ性水溶液からなる現像液を用いた場合は、一般に、現像後、水で洗浄する。

#### 【0024】

【発明の実施の形態】以下、実施例を挙げて、本発明の実施の形態を説明する。但し、本発明は、その要旨を超えない限り、これらの実施例に何ら制約されるものではない。実施例および比較例中の各測定・評価は、下記の方法により実施した。

#### Mwおよび分散度

東ソー(株)製G P Cカラム(G 2000 H<sub>XL</sub>: 2本、G 3000 H<sub>XL</sub>: 1本、G 4000 H<sub>XL</sub>: 1本)を用い、流量1.0ミリリットル/分、溶出溶媒テトラヒドロフラン、カラム温度40°Cの分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフ法により測定した。

#### 最適露光量 (mJ / cm<sup>2</sup>)

各レジスト溶液からレジスト被膜を形成したのち、

(株)ニコン製エキシマステッパー(商品名N S R 2005 EX 8 A)を用い、パターンマスクを介して放射線を照射したのち、100°Cで90秒間露光後ペークを行った。次いで、0.14Nのテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液からなる現像液により現像したのち、水で洗浄し、乾燥して、レジストパターンを形成した。このとき、線幅0.5 μmのライン・アンド・スペースパターン(1 L 1 S)を設計通りに形成できる放射線照射量を、最適露光量とした。

#### 解像度 (μm)

最適露光量で放射線を照射したときに解像されている最小のレジストパターンの寸法を測定して、解像度とした。

#### 現像性

シリコンウェハー上に形成した線幅0.5 μmの1 L 1 Sの方形断面を、走査型電子顕微鏡を用いて観察し、下記基準で評価した。

- ：パターン間に現像残りが認められない。
- △：パターン間に一部現像残りが認められる。
- ×：パターン間の現像残りが多い。

#### パターン形状

シリコンウェハー上に形成した線幅0.5 μmの1 L 1 Sの方形断面の下辺の寸法L<sub>a</sub>と上辺の寸法L<sub>b</sub>とを、走査型電子顕微鏡を用いて測定して、

$$0.85 \leq L_b / L_a \leq 1$$

を満足し、かつパターン上層部が丸くないパターン形状を“矩形”であるとして、下記基準で評価した。

- ：パターン形状が矩形。
- △：パターンの頭部が丸く、一部に膨潤が認められる。
- ×：パターンが著しく膨潤し、蛇行しているか、また

はパターンが形成できない。

#### 寸法忠実度

各レジスト溶液からレジスト被膜を形成したのち、

(株)ニコン製エキシマステッパー(商品名N S R 2005 EX 8 A)を用い、パターンマスクを介して放射線を照射したのち、100°Cで90秒間露光後ペークを行った。次いで、0.14Nのテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液からなる現像液により現像したのち、水で洗浄し、乾燥して、レジストパターンを形成した。その際、1 L 1 Sのマスク寸法を0.02 μm間隔で小さくしながら、最適露光量で照射したときのレジストパターン寸法とマスク寸法との差を、走査型電子顕微鏡を用いて測定し、この差が±10%以内であるときのマスクの最小設計寸法を、寸法忠実度とした。

#### 【0025】

#### 【実施例】

#### 実施例1～31および比較例1～5

表1～表7に示すアルカリ可溶性樹脂、酸発生剤、架橋剤、塩基性化合物および溶剤を混合し、孔径0.2 μmのフィルターで精密ろ過して異物を除去し、レジスト溶液を調製した。得られた各レジスト溶液を、直径4インチのシリコンウェハー上に回転塗布したのち、120°Cで焼成して、膜厚0.7 μmのレジスト被膜を形成し、該レジスト被膜にパターンマスクを介して、KrFエキシマレーザー(波長248 μm)を照射したのち、110°Cで1分間露光後ペークを行った。次いで、パドル法により、23°Cで60秒間アルカリ現像を行ったのち、水で30秒間洗浄し、乾燥して、ネガ型のレジストパターンを形成した。得られた各レジストパターンの評価結果を、表1～表7に示す。

【0026】表中の各成分は、次のとおりである。

#### アルカリ可溶性樹脂

- A 1 : ポリ(p-ヒドロキシスチレン) M<sub>w</sub> = 6,000  
分散度 = 1.20,
- A 2 : ポリ(p-ヒドロキシスチレン) M<sub>w</sub> = 12,000  
分散度 = 1.12,
- A 3 : ポリ(p-ヒドロキシスチレン) M<sub>w</sub> = 32,000  
分散度 = 1.00,
- A 4 : p-ヒドロキシスチレン/スチレン共重合体(共重合モル比 = 85/15) M<sub>w</sub> = 10,000 分散度 = 1.15,
- B 1 : p-ヒドロキシスチレン/メチルメタクリレート共重合体(共重合モル比 = 80/20) M<sub>w</sub> = 12,000 分散度 = 1.10,
- B 2 : p-ヒドロキシスチレン/n-ブチルアクリレート共重合体(共重合モル比 = 85/15) M<sub>w</sub> = 11,000 分散度 = 1.20,
- B 3 : p-ヒドロキシスチレン/t-ブチルアクリレート共重合体(共重合モル比 = 85/15) M<sub>w</sub> = 8,000 分散度 = 1.20,
- B 4 : p-ヒドロキシスチレン/t-ブチルメタクリレート

15

ト共重合体 (共重合モル比=80/20)  $M_w=15,000$  分散度=1.80、

B 5 : p-ヒドロキシスチレン/メチルメタクリレート共重合体 (共重合モル比=65/35)  $M_w=10,000$  分散度=2.00、

B 6 : p-ヒドロキシスチレン/メチルメタクリレート共重合体 (共重合モル比=70/30)  $M_w=6,000$  分散度=1.20、

B 7 : p-ヒドロキシスチレン/t-ブチルアクリレート共重合体 (共重合モル比=50/50)  $M_w=4,000$  分散度=2.30、

B 8 : p-ヒドロキシスチレン/メチルメタクリレート共重合体 (共重合モル比=50/50)  $M_w=8,000$  分散度=3.13、

C 1 : ポリ (p-ヒドロキシスチレン)  $M_w=6,000$  分散度=1.50、

C 2 : ポリ (p-ヒドロキシスチレン)  $M_w=11,000$  分散度=2.30、

C 3 : ポリ (p-ヒドロキシスチレン)  $M_w=150,000$  分散度=1.10、

C 4 : p-ヒドロキシスチレン/メチルメタクリレート共重合体 (共重合モル比=20/80)  $M_w=10,000$  分散度=1.80。

#### 【0027】酸発生剤

ロ-1 : 下記式 (4)、

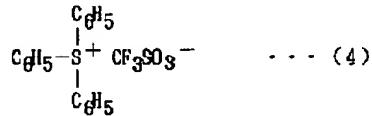
ロ-2 : 下記式 (5)、

ロ-3 : 下記式 (6)、

ロ-4 : 下記式 (7)。

#### 【0028】

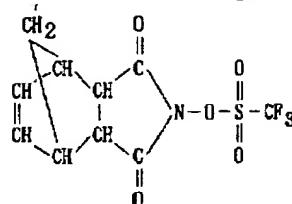
##### 【化4】



#### 【0029】

##### 【化5】

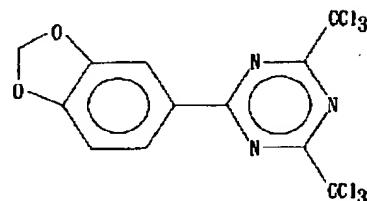
16



... (5)

#### 【0030】

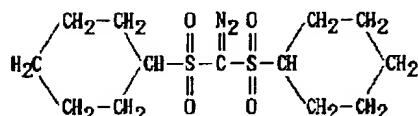
##### 【化6】



... (6)

#### 【0031】

##### 【化7】



... (7)

#### 【0032】架橋剤

ハ-1 : テトラメトキシメチルグリコールウリル、

ハ-2 : ヘキサメトキシメチルメラミン。

#### 塩基性化合物

ニ-1 : トリ-*n*-ブチルアミン、

ニ-2 : ニコチン酸アミド、

ニ-3 : 4, 4'-ジアミノジフェニルメタン。

#### 溶剤

ホ-1 : 乳酸エチル (2-ヒドロキシプロピオン酸エチル)、

ホ-2 : 3-エトキシプロピオン酸エチル、

ホ-3 : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセート。

#### 【0033】

##### 【表1】

30

表 1

		実施例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
アルカリ可溶性樹脂 種類 (Mw) ( $\times 10^3$ ) (分散度) 重量部		A1 (6) (1.20) 100	A2 (12) (1.12) 100	A3 (32) (1.00) 100	A4 (10) (1.15) 100	A2 (12) (1.12) 100	A1 (6) (1.20) 100	A1 (6) (1.20) 100	A3 (32) (1.00) 100
酸発生剤 種類 重量部		□-1 3	□-1 3	□-1 3	□-1 3	□-2 5	□-3 9	□-4 5	□-4 2
架橋剤 種類 重量部		ハ-1 10	ハ-1 8	ハ-1 6	ハ-1 8	ハ-1 6	ハ-1 8	ハ-1 8	ハ-1 10
塩基性化合物 種類 重量部		ニ-1 0.5	ニ-1 0.5	ニ-1 0.5	ニ-1 0.4	ニ-1 0.5	ニ-1 0.5	ニ-1 0.5	ニ-3 2.0
溶剤 種類 重量部		ホ-1 425	ホ-1 425	ホ-1 425	ホ-1 425	ホ-1 425	ホ-1 425	ホ-1 425	ホ-2 425
評 価	最適露光量 (mJ/cm <sup>2</sup> )	40	40	45	45	45	45	40	40
	解像度 (μm)	0.28	0.30	0.30	0.28	0.30	0.30	0.28	0.28
	現像性	○	○	○	○	○	○	○	○
	パターン形状	○	○	○	○	○	○	○	○
	寸法忠実度 (μm)	0.30	0.34	0.32	0.32	0.32	0.34	0.30	0.32

【0034】

【表2】

19  
表 2

		実施例				
		9	10	11	12	13
アルカリ可溶性樹脂 種類 (Mw) ( $\times 10^3$ ) (分散度) 重量部		B1 (12) (1.10) 100	B2 (11) (1.20) 100	B3 (8) (1.20) 100	B4 (15) (1.80) 100	B2 (11) (1.20) 100
酸発生剤 種類 重量部		□-2 3	□-1 3	□-1 3	□-4 5	□-4 5
架橋剤 種類 重量部		ハ-1 6	ハ-1 8	ハ-1 6	ハ-1 15	ハ-1 15
塩基性化合物 種類 重量部		ニ-1 0.4	ニ-1 0.4	ニ-2 0.6	ニ-1 0.5	ニ-1 0.5
溶剤 種類 重量部		ホ-1 425	ホ-1 425	ホ-1 425	ホ-1 425	ホ-1 425
評 価	最適露光量 (mJ/cm <sup>2</sup> ) 解像度 ( $\mu$ m)	45 0.28	50 0.28	40 0.30	35 0.30	35 0.30
	現像性	○	○	○	○	○
	パターン形状	○	○	○	○	○
	寸法忠実度 ( $\mu$ m)	0.30	0.30	0.32	0.32	0.34

【0035】

【表3】

20  
表 3

		実施例				
		14	15	16	17	18
アルカリ可溶性樹脂 種類 (Mw) ( $\times 10^3$ ) (分散度) 重量部		A1/B4 (6/15) (1.20/ 1.80) 40/60	A1/B5 (6/19) (1.20/ 2.00) 40/60	A1/B6 (6/6) (1.20/ 1.20) 40/60	A1/B7 (6/4) (1.20/ 2.30) 40/60	A1/B8 (6/8) (1.20/ 3.13) 40/60
酸発生剤 種類 重量部		□-1 2	□-1 3	□-1 3	□-1 3	□-1 3
架橋剤 種類 重量部		ハ-1 8	ハ-1 15	ハ-1 15	ハ-1 15	ハ-1 15
塩基性化合物 種類 重量部		ニ-1 0.5	ニ-1 0.5	ニ-1 0.5	ニ-1 0.5	ニ-1 0.5
溶剤 種類 重量部		ホ-1 425	ホ-1 425	ホ-1 425	ホ-1 425	ホ-1 425
評 価	最適露光量 (mJ/cm <sup>2</sup> ) 解像度 ( $\mu$ m)	40 0.30	35 0.28	35 0.28	45 0.30	45 0.30
	現像性	○	○	○	○	○
	パターン形状	○	○	○	○	○
	寸法忠実度 ( $\mu$ m)	0.32	0.30	0.30	0.32	0.34

【0036】

【表4】

21

表4

	実施例				
	19	20	21	22	
アルカリ可溶性樹脂 種類 (Mw) ( $\times 10^3$ ) (分散度)	A2/B7 (12/4) (1.12/ 2.30)	A2/B8 (12/8) (1.12/ 3.13)	A2/B8 (12/8) (1.12/ 3.13)	A2/B7 (12/4) (1.12/ 2.30)	
重量部	40/60	40/60	30/70	30/70	
酸発生剤 種類	口-1/ 口-2 4/4	口-1 3	口-2 6	口-1/ 口-2 4/4	
重量部					
架橋剤 種類	ハ-1 15	ハ-1 10	ハ-1 10	ハ-2 8	
重量部					
塩基性化合物 種類	ニ-2 1.5	ニ-2 1.5	ニ-2 1.5	ニ-2 1.5	
重量部					
溶剤 種類	ホ-1 425	ホ-1 425	ホ-2 425	ホ-1 425	
重量部					
評 価	最適露光量 ( $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ ) 解像度 ( $\mu\text{m}$ )	45 0.28	45 0.28	40 0.30	40 0.30
現像性	○	○	○	○	
パターン形状	○	○	○	○	
寸法忠実度 ( $\mu\text{m}$ )	0.32	0.30	0.30	0.34	

(12) 22

【0037】

【表5】

10

20

表 5

	実施例				
	23	24	25	26	
アルカリ可溶性樹脂 種類 (Mw) ( $\times 10^3$ ) (分散度) 重量部	B2/C1 (11/6) (1.20/ 1.50) 60/40	B3/C2 (8/11) (1.20/ 2.30) 60/40	B6/C1 (6/6) (1.20/ 1.50) 40/60	B7/C1 (4/6) (2.30/ 1.50) 40/60	
酸発生剤 種類 重量部	□-2 4	□-1 4	□-1 3	□-1 3	
架橋剤 種類 重量部	△-2 10	△-2 10	△-1 10	△-1 10	
塩基性化合物 種類 重量部	ニ-1 0.5	ニ-1 0.5	ニ-1 0.5	ニ-1 0.5	
溶剤 種類 重量部	ホ-1 425	ホ-1 425	ホ-1 425	ホ-1 425	
評 価	最適露光量 (mJ/cm <sup>2</sup> ) 解像度 ( $\mu m$ ) 現像性 パターン形状 寸法忠実度 ( $\mu m$ )	50 0.30 ○ ○ 0.32	40 0.30 ○ ○ 0.34	40 0.28 ○ ○ 0.30	40 0.28 ○ ○ 0.30

【0038】

【表6】

表 6

	実施例					
	27	28	29	30	31	
アルカリ可溶性樹脂 種類 (Mw) ( $\times 10^3$ ) (分散度)	B8/C1 (8/6) (31.3/ 1.50)	B6/C2 (6/11) (1.20/ 2.30)	B7/C2 (4/11) (2.30/ 2.30)	B5/C1 (10/6) (2.00/ 1.50)	B6/C2 (6/11) (1.20/ 2.30)	
重量部	60/40	60/40	60/40	70/30	60/40	
酸発生剤 種類	□-1	□-1	□-1	□-1/ □-3 3/3	□-3	
重量部	3	3	3	3/3	2	
架橋剤 種類	ハ-1 15	ハ-1 15	ハ-1 15	ハ-2 8	ハ-1 10	
重量部						
塩基性化合物 種類	ニ-1 0.5	ニ-1 0.5	ニ-1 0.5	ニ-3 2.0	ニ-3 2.0	
重量部						
溶剤 種類	ホ-1 425	ホ-1 425	ホ-1 425	ホ-3 425	ホ-2 425	
重量部						
評 価	最適露光量 (mJ/cm <sup>2</sup> ) 解像度 (μm)	50 0.28	40 0.30	35 0.30	35 0.30	40 0.28
現像性	○	○	○	○	○	
パターン形状	○	○	○	○	○	
寸法忠実度 (μm)	0.30	0.34	0.34	0.34	0.32	

【0039】

【表7】

表 7

	比較例					
	1	2	3	4	5	
アルカリ可溶性樹脂 種類 (Mw) ( $\times 10^3$ ) (分散度)	C3 (150) (1.10)	C4 (10) (1.80)	C1 (6) (1.50)	C1 (6) (1.50)	C4 (10) (1.80)	
重量部	100	100	100	100	100	
酸発生剤 種類	□-1 3	□-1 3	□-1 3	□-1 3	□-1 3	
重量部						
架橋剤 種類	ハ-1 10	ハ-1 10	ハ-1 70	ハ-1 10	ハ-1 10	
重量部						
塩基性化合物 種類	ニ-1 0.5	ニ-1 0.5	ニ-1 0.5	ニ-1 15	ニ-1 0.5	
重量部						
溶剤 種類	ホ-1 425	ホ-1 425	ホ-1 425	ホ-1 425	ホ-1 425	
重量部						
評 価	最適露光量 (mJ/cm <sup>2</sup> ) 解像度 (μm)	—	—	—	—	80
	—	—	—	—	—	0.45
現像性	△	×	×	×	×	×
パターン形状	×	×	×	×	△	
寸法忠実度 (μm)	—	0.60	—	—	—	

## 【0040】

【発明の効果】本発明のネガ型感放射線性樹脂組成物は、化学增幅型ネガ型レジストとして、高解像度で矩形のレジストパターンを形成することができ、かつ感度、現像性、寸法忠実度等にも優れており、しかもi線等の紫外線、エキシマレーザー等の遠紫外線や、シンクロトロン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線の如き遠紫外線以下の短波長放射線のいずれに対しても対応できるものであり、今後さらに微細化が進行するとみられる半導体デバイス製造に極めて有用である。

フロントページの続き

(72)発明者 辻 昭

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内